

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

EX#28817451-15  
DEC. 22, 1999

Docket # 585  
INV: Hiroyuki Fujii  
Filed: Dec. 22, 1999

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1 9 9 8 年 1 2 月 2 5 日

出 願 番 号  
Application Number:

平成 1 0 年 特 許 願 第 3 7 0 7 9 9 号

出 願 人  
Applicant (s):

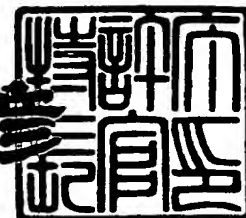
三洋電機株式会社

Jc584 U.S. PTO  
09/470057  
12/22/99

1 9 9 9 年 1 1 月 2 6 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特平 1 1 - 3 0 8 2 4 3 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 NAA0981260

【提出日】 平成10年12月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H05B 33/26

【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセント素子

【請求項の数】 10

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社  
社内

    【氏名】 藤井 祐行

【特許出願人】

    【識別番号】 000001889

    【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100095382

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 目次 誠

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 026402

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセント素子

【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極と陰極の間に発光物質を含む層を設け、電気エネルギーを発光物質に供給し発光させる有機エレクトロルミネッセント素子であって、

電気陰性度が1.1～1.7である元素のうちから選ばれる少なくとも1種の元素fと、電気陰性度が1.5以上である元素のうちから選ばれる少なくとも1種の元素pとを、前記陰極が含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項2】 陽極と陰極の間に発光物質を含む層を設け、電気エネルギーを発光物質に供給し発光させる有機エレクトロルミネッセント素子であって、

電気陰性度が1.1～1.7である元素のうちから選ばれる少なくとも1種の元素fと、電気陰性度が1.5以上である元素のうちから選ばれる少なくとも1種の元素pと、上記元素fまたは元素pに選ばれなかった元素であって、電気陰性度が1.8～2.4である元素のうちから選ばれる少なくとも1種の元素dとを、前記陰極が含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項3】 前記元素pの電気陰性度が1.5～2.4である請求項1または2に記載の有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項4】 前記発光物質を含む層が、主成分であるホストと、蛍光性のドーパントとを少なくとも含み、前記ホストの分子のモル質量に対する前記ドーパントの分子のモル質量の比（ドーパント／ホスト）が、0.344～2.90である請求項1～3のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項5】 前記元素fが、Be, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, 及びUから選ばれる少なくとも1種の元素である請求項1～4のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項6】 前記元素pが、B, P, Al, Si, Ge, Se, Sb, Te, Tl, Po, 及びAtから選ばれる少なくとも1種の元素である請求項1～

5のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項7】 前記元素dが、Co, Ni, Cu, Pd, Ag, Pt, 及びAuから選ばれる少なくとも1種の元素である請求項1～6のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項8】 前記元素pがAlであり、前記元素dが、Co, Ni, Cu, 及びAgから選ばれる少なくとも1種の元素である請求項1～7のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項9】 陰極を構成する各元素の電気陰性度を原子数比で重み付けして求められる電気陰性度の平均値 $E_{ave}$ が、Ce等のランタノイド元素の電気陰性度を1.15と仮定した場合に、1.50～1.91である請求項1～8に記載の有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項10】 輝度 $100\text{cd}/\text{m}^2$ となるように直流電流を通電させて発光させたときに、輝度を電流密度で除して求められる発光効率が $10.0\text{cd}/\text{A}$ 以上であることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセント素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機物質の電界発光（エレクトロ・ルミネッセンス：EL）現象を利用した有機EL（電界発光）素子に関し、特に有機発光物質を含む層を陽極と陰極の間に設け、電界を印加して光を放出する素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

有機エレクトロルミネッセント素子（有機EL素子）は、蛍光性有機化合物を含む薄膜を、陰極と陽極とで挟んだ構成を有し、この薄膜に電子及び正孔を注入して再結合させることにより励起子（エキシトン）等の電子励起状態を生成させ、この電子励起状態が失活する際の光の放出（蛍光、燐光、遅延蛍光、エネルギー移動を伴う発光現象等）を利用して発光する素子である。

【0003】

有機EL素子の特徴は、10V程度の低電圧で $100\sim 10000\text{cd/m}^2$ 程度の高輝度の面発光が可能であり、また蛍光性有機化合物の種類を選択することにより青色から赤色までの任意の色彩で発光が可能なことである。

## 【0004】

有機EL素子の発光効率を改善するため、電子の注入効率を向上させることを目的として、仕事関数の小さい金属やそれを含む合金を陰極材料として用いることが試みられている。例えば、特開平2-15595号公報には、少なくとも50原子%のMgと、少なくとも0.1原子%の仕事関数4eV以上の金属とを含む材料を陰極材料として用いる例が開示されている。特開平8-209120号公報には、0.005～10質量%のアルカリ金属元素と第2の金属からなる合金を陰極材料として用いた例が開示されている。特開平9-232079号公報には、アルカリ金属元素または仕事関数2.9eV以下のアルカリ土類金属元素を総量で0.5～5原子%含む合金を陰極材料として用いる例が開示されており、特開平10-158320号公報には、仕事関数4.0eV以上の金属1～30原子%と、0.002～2原子%のLiと、Mgとを含む3元合金を陰極材料として用いる例がそれぞれ開示されている。

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記公報に開示された従来の方法では、陰極材料として、仕事関数の非常に小さい金属、すなわち電子を非常に放出し易い金属を含むため、大気中の水分や酸素により陰極の酸化による劣化が進み、輝度低下や駆動電圧の上昇、さらにはダークスポットと呼ばれる非発光部分の形成と増大が起こるという問題があった。

## 【0006】

本発明の目的は、特定の元素を含む陰極材料を用いることにより、発光効率及び発光輝度が高く、かつ長期間にわたる駆動中の輝度低下が抑制された有機エレクトロルミネッセント素子を提供することにある。

## 【0007】

## 【課題を解決するための手段】

請求項 1 に記載の発明の有機エレクトロルミネッセント素子は、陽極と陰極の間に発光物質を含む層を設け、電気エネルギーを発光物質に供給し発光させる有機エレクトロルミネッセント素子であり、電気陰性度が 1.1～1.7 である元素のうちから選ばれる少なくとも 1 種の元素 f と、電気陰性度が 1.5 以上である元素のうちから選ばれる少なくとも 1 種の元素 p とを陰極が含むことを特徴としている。

## 【0008】

元素 f に用いることができる元素としては、Be (1.5), Sc (1.3), Ti (1.5), V (1.6), Cr (1.6), Mn (1.5), Y (1.2), Zr (1.4), Nb (1.6), La (1.1), Ce (1.1～1.2), Pr (1.1～1.2), Nd (1.1～1.2), Pm (1.1～1.2), Sm (1.1～1.2), Eu (1.1～1.2), Gd (1.1～1.2), Tb (1.1～1.2), Dy (1.1～1.2), Ho (1.1～1.2), Er (1.1～1.2), Tm (1.1～1.2), Yb (1.1～1.3), Lu (1.1～1.3), Hf (1.3), Ta (1.5), W (1.7), Th (1.3), Pa (1.5), 及び U (1.7) [( ) 内には電気陰性度を示す。] を挙げることができる。元素 f に用いることができるその他の元素としては、さらに原子番号 104～112 の元素、原子番号 121～144 の元素、原子番号 153～167 の元素等を挙げることができる。

## 【0009】

元素 p に用いることができる元素としては、H (2.1), B (2.0), C (2.5), N (3.0), O (3.5), F (4.0), Al (1.5), Si (1.8), P (2.1), S (2.5), Cl (3.0), Ga (1.6), Ge (1.8), As (2.0), Se (2.4), Br (2.8), In (1.7), Sn (1.8), Sb (1.9), Te (2.1), I (2.5), Tl (1.8), Pb (1.8), Bi (1.9), Po (2.0), 及び At (2.2) [( ) 内には電気陰性度を示す。] を挙げることができる。元素 p として用いることができる他の元素としては、原子番号 113～117 及び 145～149 の元素等を挙げることができる。

## 【0010】

請求項2に記載の発明の有機エレクトロルミネッセント素子は、陽極と陰極の間に発光物質を含む層を設け、電気エネルギーを発光物質に供給し発光させる有機エレクトロルミネッセント素子であり、電気陰性度が1.1～1.7である元素のうちから選ばれる少なくとも1種の元素fと、電気陰性度が1.5以上である元素のうちから選ばれる少なくとも1種の元素pと、上記元素fまたは元素pに選ばれなかった元素であって、電気陰性度が1.8～2.4である元素のうちから選ばれる少なくとも1種の元素dとを、陰極が含むことを特徴としている。

## 【0011】

請求項3に記載の発明では、請求項1及び2に記載の発明において、元素pの電気陰性度が1.5～2.4であることを特徴としている。

また、元素f、元素p、及び元素dは、元素の周期表における、それぞれ異なる属から選ばれることが好ましい。また、陰極材料全体に対する各元素の好ましい含有率は、元素f 0.1～10質量%（さらに好ましくは0.3～3質量%）、元素p 0.1～99.5質量%、元素d 0～99.8質量%であり、3つの元素f、p、dの全てが含まれる場合、元素pと元素dの合計の含有率が90質量%以上であることが好ましい。

## 【0012】

請求項4に記載の発明の有機エレクトロルミネッセント素子は、上記請求項1～3に記載の発明において、発光物質を含む層が、主成分であるホストと、蛍光性のドーパントとを少なくとも含み、ホストの分子のモル質量に対するドーパントの分子のモル質量の比（ドーパント／ホスト）が、0.344～2.90、好ましくは0.441～2.26であることを特徴としている。

## 【0013】

請求項5に記載の発明では、電気陰性度が1.1～1.7である元素fが、Be, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, 及びUから選ばれる少なくとも1種の元素であることを特徴としている。

## 【0014】



元素fは、好ましくは、電気陰性度が1.1～1.3の元素であり、具体的には、Ce, Pr, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, 及びThから選ばれる少なくとも1種の元素である。さらに好ましくは、電気陰性度が1.1～1.2の元素であり、具体的には、Ce, Pr, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, 及びTmから選ばれる少なくとも1種の元素である。

【0015】

請求項6に記載の発明では、元素pが、B, P, Al, Si, Ge, Se, Sb, Te, Tl, Po, 及びAtから選ばれる少なくとも1種の元素であることを特徴としている。

【0016】

請求項7に記載の発明では、電気陰性度が1.8～2.4である元素dが、Co (1.8), Ni (1.8), Cu (1.9), Pd (2.2), Ag (1.9), Pt (2.2), 及びAu (2.4) [( )内は電気陰性度を示す。]から選ばれる少なくとも1種の元素であることを特徴としている。

【0017】

請求項8に記載の発明では、元素pが電気陰性度1.5のAlであり、元素dが、電気陰性度が1.8～1.9であるCo, Ni, Cu, 及びAgから選ばれる少なくとも1種の元素であることを特徴としている。また、他の好ましい実施形態においては、元素pが電気陰性度1.9のSbであり、元素dが電気陰性度1.8～2.4であるCo, Ni, Cu, Ag, Pd, 及びAuから選ばれる少なくとも1種の元素であることを特徴としている。

【0018】

請求項9に記載の発明では、陰極を構成する各元素の電気陰性度を原子数比重み付けして求められる電気陰性度の平均値 $E_{ave}$ が、Ce等のランタノイド元素の電気陰性度を1.15と仮定した場合に、1.50～1.91であることを特徴としている。上記電気陰性度の平均値 $E_{ave}$ は、好ましくは、1.50～1.59、または1.80～1.91である。

【0019】

請求項10に記載の発明では、輝度 $100\text{ cd/m}^2$ となるように直流電流を

通電させて発光させたときに、輝度を電流密度で除して求められる発光効率が  $10.0 \text{ cd/A}$  以上であることを特徴としている。

【0020】

本発明によれば、発光効率の高い有機エレクトロルミネッセント素子とすることができる。例えば、輝度  $100 \text{ cd/m}^2$  となるように直流電流を通電させて発光させたときに、輝度を電流密度で除して求められる発光効率として、 $7.0 \text{ cd/A}$  以上、さらには  $10.0 \text{ cd/A}$  以上を示すものを得ることができる。また、有機エレクトロルミネッセント素子から放出される光束を有機エレクトロルミネッセント素子への入力電力で除して求められる発光効率が  $5.01 \text{ m/W}$  以上、さらには  $10.01 \text{ m/W}$  以上であるものを得ることができる。

【0021】

また、本発明によれば、発光輝度の高い有機エレクトロルミネッセント素子を得ることができる。例えば、5V印加時の発光輝度  $L_{5V}$  が  $250 \text{ cd/m}^2$  以上、さらには  $500 \text{ cd/m}^2$  以上である有機エレクトロルミネッセント素子を得ることができる。

【0022】

また、本発明によれば、長期間にわたる駆動中の輝度低下を抑制することができる。例えば、初期輝度  $500 \text{ cd/m}^2$  から電流密度が一定となるように直流定電流駆動を続けたときの、初期輝度に対する500時間経過後の発光輝度の比率  $R_{500h}$  が10%以上、さらには50%以上である有機エレクトロルミネッセント素子とすることも可能となる。

【0023】

【作用】

本発明における電気陰性度 (electronegativity) は、Pauling の方法で求めた電気陰性度である。電気陰性度とは、元素の原子が電子を引き付ける傾向を数値化したものであり、Mullikenや、Pauling らによって種々の元素の電気陰性度が求められている。電気陰性度は、元素の物理化学的な性質に密接に関連付けられるが、質量や電圧のような物理化学量とは異なり、単位は無い。

【0024】

イオン化エネルギー (IE) と電子親和力 (EA) からある元素の電気陰性度 (EN) を求めるには、次の実験式を用いることができる。

$$EN = (IE + EA) / (544 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \dots\dots (\text{式1})$$

【0025】

また、2つの元素AとBとの間の電気陰性度の差  $\delta E_{AB}$  は、次の式で求めることができる。

$$\delta E_{AB} = 0.088 \cdot [ \{ E_{\text{real}} - (E_{AA} \cdot E_{BB})^{0.5} \} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) ]^{0.5} \dots\dots (\text{式2})$$

ここで、 $E_{\text{real}}$  は2つの元素AとBとの間に形成された化合物A-Bの結合エネルギーの実測値であり、 $E_{AA}$ 、 $E_{BB}$  は、それぞれ元素A、Bの単体分子の結合エネルギーの実測値である。

【0026】

2つの元素AとBとの間に形成された化合物A-Bの結合状態は、2つの元素AとBとの間の電気陰性度の差  $\delta E_{AB}$  が0とのとき、100%純粋な共有結合性の結合となり、 $\delta E_{AB}$  の絶対値が約1.7のとき、50%イオン結合性でかつ50%共有結合性の結合となる。また、 $\delta E_{AB}$  の絶対値が2.0のとき、約63%イオン結合性でかつ約37%共有結合性の結合となり、イオン結合性が顕著になるとされている。また、双極子モーメントの測定から見積もられたハロゲン化水素分子の結合状態を示すイオン結合性の比率と、これらの分子を構成する水素 (H) とハロゲン元素 (X) との電気陰性度の差  $\delta E_{HX}$  の絶対値とを例示すると、次のようになる：ヨウ化水素 (イオン結合性4%、 $\delta E_{HI} = 0.4$ )、臭化水素 (イオン結合性11%、 $\delta E_{HI} = 0.7$ )、塩化水素 (イオン結合性19%、 $\delta E_{HCl} = 0.9$ )。

以上のように、電気陰性度は、元素の結合様式を決定付ける重要な指標として用いることができる。

【0027】

電気陰性度の概念は元素に固有のものである。例えば、炭素の同素体であるグラファイトとダイヤモンドと無定形炭素について検討する場合、電気陰性度は同

素体の種類に無関係であり、同素体がどのような形態を取っていても一定であるが、仕事関数の値はグラファイトとダイヤモンドと無定形炭素のそれぞれで大きく異なる事実を指摘することができる。

【0028】

有機エレクトロルミネッセント素子の陰極の構成元素を選択する際の指標として、従来広く仕事関数が用いられている。この仕事関数は、材料の表面状態に依存して敏感に変化する物理化学量であり、個々の材料について実測値を求めた場合には有用な指標となり得るが、複数の元素からなる化合物または混合物の特性を予測するための指標として、元素の単体状態における仕事関数を用いて考察しても、あまり良い結果は得られないと考えられる。本発明では、陰極材料の構成元素を選択する際の代表的な指標として、元素に固有の特性値である電気陰性度を用いている。電気陰性度は、元素がその固有の特性として持つ、元素の原子が電子を拘束する性質の強さを、整数または実数などとして数値化したものであり、本発明では陰極材料の構成元素を選択する際の代表的な指標として、このような元素固有の特性である電気陰性度の値を用いている。

【0029】

従来より、有機エレクトロルミネッセント素子の有機化合物層への電子の注入効率を高める目的で、アルカリ金属元素やアルカリ土類金属元素が用いられている。アルカリ金属元素としては、例えば、Cs (0.7), Rb (0.8), K (0.8), Na (0.9), Li (1.0) が挙げられ、アルカリ土類金属元素としては、Ba (0.9), Sr (1.0), Ca (1.0) [ ( ) 内は電気陰性度を示す。] が挙げられる。アルカリ金属元素は全て電気陰性度が1.0以下の元素であり、アルカリ土類金属元素としては電気陰性度が1.0以下の元素が多用されている。これらの電気陰性度が1.0以下の元素は電子の拘束力が小さすぎるため、これらを用いた材料は非常に酸化され易く、不安定である。また、水溶性のイオン結合性物質を形成し易いので、湿気を吸収して表面から液状化が進行する潮解現象が起こり易いなどの問題がある。例えば、アルカリ金属元素に属するFr, Cs, Rb, K, Naは空気中では酸素で速やかに酸化されて、酸化物に変化する。また、Liは空気中の窒素と反応し窒化物に変化する。ま

た、アルカリ土類金属元素に属する R a, B a, S r, C a, M g も酸素で速やかに酸化されて酸化物を形成する。また、F r, C s, R b, K, N a, L i ; B a, S r, C a は、雰囲気中の湿度を含む冷水と反応して、金属水酸化物と水素を形成する。

## 【0030】

また、アルカリ金属元素により構成された全ての単純塩は水に可溶であり、例えば  $\text{LiNO}_3$  と  $\text{NaNO}_3$  等は潮解性である。

本発明では、上記の電気陰性度が 1.0 以下の元素の代わりに、電気陰性度が 1.1 ~ 1.7 である元素のうちから選ばれる元素 f を陰極に少なくとも含んでいる。元素 f の原子は電子の拘束力が適当に小さく、従って陰極の元素 f を含む領域から有機エレクトロルミネッセント素子の有機化合物層への電子の注入は効率良く行われる。一方、元素 f の原子の酸化は、電気陰性度 1.0 以下の元素に比べ、単独でも起こり難い。さらに、電気陰性度が 1.5 以上である元素 p を組み合わせて混合物及び／または化合物として用いることにより、酸化による劣化を陰極としての性能が失われない程度に抑制することが可能になる。その理由は、電気陰性度が 1.5 以上、好ましくは 1.5 ~ 2.4 である元素 p の原子は、電子の拘束力が大きく、元素 p の原子自身は比較的酸化され難いので、元素 p の原子を元素 f の原子の周囲に配置すると、酸素や窒素や水分のような酸化剤として作用する物質が元素 f の原子に接触しないように保護されるからである。

## 【0031】

また、電気陰性度が 1.1 ~ 1.7 である元素 f と、電気陰性度が 1.5 以上である元素 p とを陰極に共に含むようにすると、元素 f と元素 p との電気陰性度の差  $\delta E$  は 0.8 以上となり、おそらく 15 % 以上のイオン結合性を有する結合が元素 f の原子と元素 p の原子との間に形成され得るようになる。このような結合が一旦形成されると、元素 f の原子が酸素や水分等によってさらに酸化されることは難しくなり、元素 f の原子は素子作製時の所定の状態を維持し続けることが期待されるようになる。また、元素 f と元素 p との組み合わせを特定なものから選ぶことによって、雰囲気中の湿度との反応や、潮解を防ぐこともできる。

## 【0032】

また、元素 f 及び元素 p と共に、電気陰性度が 1.8～2.4 である元素 d を含むようにすると、元素 d は、電子の拘束力が適度に大きく、元素 d の原子自身は非常に酸化され難いので、元素 d の原子を元素 f の原子の周囲に配置すると、酸素や窒素や水分のような酸化剤として作用する物質が元素 f の原子に接触しないように保護される。さらに、電気陰性度が 1.8～2.4 である元素 d は、電気伝導度及び／または熱伝導度の良好な化合物及び／または混合物を形成する傾向が強いので、元素 d、元素 f 及び元素 p を共に含む化合物及び／または混合物においては、電気伝導度及び／または熱伝導度が改善されるようになる。

#### 【0033】

さらに、元素 f、元素 p、及び元素 d を、元素の周期表における、それぞれ異なる属から選ぶようにすると、これらの 3 つの元素を少なくとも含んで得られる化合物及び／または混合物は、これらの元素の単体に比べて複雑な構造の物質を形成するようになり、新たな物性を発現し得るようになる。このような新たな物性としては、物質の結晶状態の変化による機械的強度の向上等を例示することができる。

#### 【0034】

さらに、請求項 4 に記載するように、発光物質を含む層が、主成分であるホストと、蛍光性のドーパントとを少なくとも含み、ホストの分子のモル質量に対するドーパントの分子のモル質量の比（ドーパント／ホスト）を、0.344～2.90、好ましくは 0.441～2.26 となるように設定すると、蒸着の際にドーパントと主成分が気相中でほぼ同じように振る舞い、気相中で完全に近い形で混合された分子ビームを形成しながら基板に到達して固体相に変化するので、ドーパントと主成分とがほぼ理想的に混合された発光物質含有層（発光層）を形成することができる。従って、有機エレクトロルミネッセント素子の性能、特に発光効率を向上させることができ、さらに駆動時の寿命を延ばすことができる。

#### 【0035】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の具体的な実施の形態を比較例と共に示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0036】

(実施例1)

図1は、実施例1の有機エレクトロルミネッセント素子の構造を示す断面図である。図1に示すように、ガラス基板1の上には、透明陽極2が形成されている。発光素子をマトリックス状に配置し表示ディスプレイとして用いる場合には、ガラス基板1上に複数の帯状の透明陽極2をそれぞれ平行にパターニングして形成する。透明陽極2の上には、それぞれ有機材料からなる、ホール注入輸送層3、発光層4、及び電子注入輸送層5が順次積層して形成されている。有機電界発光層8は、ホール注入輸送層3、発光層4、及び電子注入輸送層5から構成されている。電子注入輸送層5の上には陰極6が形成されている。陰極6の上には保護膜7が設けられている。

以下、本実施例の有機エレクトロルミネッセント素子の製造工程について説明する。

【0037】

#### 透明陽極の形成

ガラス基板1上に、複数の帯状の透明陽極2をそれぞれ平行にパターニングして形成する。透明陽極2の平均膜厚は、例えば140nmとなるようにする。透明陽極2の平均膜厚としては、70nm～3μmの範囲が一般的であり、好ましくは90nm～0.5μmの範囲で設定される。透明陽極2を形成する導電性材料としては、インジウム錫酸化物(ITO)、酸化錫(SnO<sub>2</sub>)のようなカルコゲナイド化合物や、Co, Au, Ni, Pd, Pt等の金属元素の単体や化合物であって、仕事関数(WF)または固体状態からのイオン化ポテンシャル(IP)が概ね4.6eV以上の導電性材料が一般的に用いられる。本実施例では、透明陽極2は、酸化インジウム錫(ITO)を用いて形成している。また、その固体状態からのIPを、大気下低エネルギー放出電子計数法により実測したところ、IPの実測値は4.7eVであった。また、この透明陽極2をパターニングする方法としては、FeCl<sub>3</sub>を含む塩酸水溶液によるウェットエッチング法による他、公知の方法を用いることができる。

【0038】

次に、透明陽極 2 の清浄な表面が現れるまで、酸素を含む雰囲気中で紫外線照射を行い、透明陽極 2 上の不純物を、分解、酸化等の原理によって除去し、表面を清浄化する。なお、この工程は、ドライプロセスであるので、溶液等を用いておらず、透明陽極 2 の表面が不純物で再度汚染される可能性は極めて低い。

【0039】

#### 有機電界発光層の形成

透明陽極 2 を形成したガラス基板 1 の上に、ホール注入輸送層 3、発光層 4、及び電子注入輸送層 5 をこの順序で真空蒸着法により形成する。ホール注入輸送層 3、発光層 4、及び電子注入輸送層 5 は、圧力が約 0.1 mPa の減圧雰囲気中で、基板温度 25℃ の条件で蒸着する。ホール注入輸送層 3 は、化 1 に示す芳香族アミンの誘導体である 4, 4', 4''-tris(3-methylphenylphenylamino)triphenylamine (通称 MTDATA) から形成した。本実施例において、ホール注入輸送層 3 の厚みは 35 nm となるようにした。ホール注入輸送層 3 の厚みは、一般的には 5 nm ~ 160 nm の範囲であり、好ましくは 25 nm ~ 70 nm の範囲である。

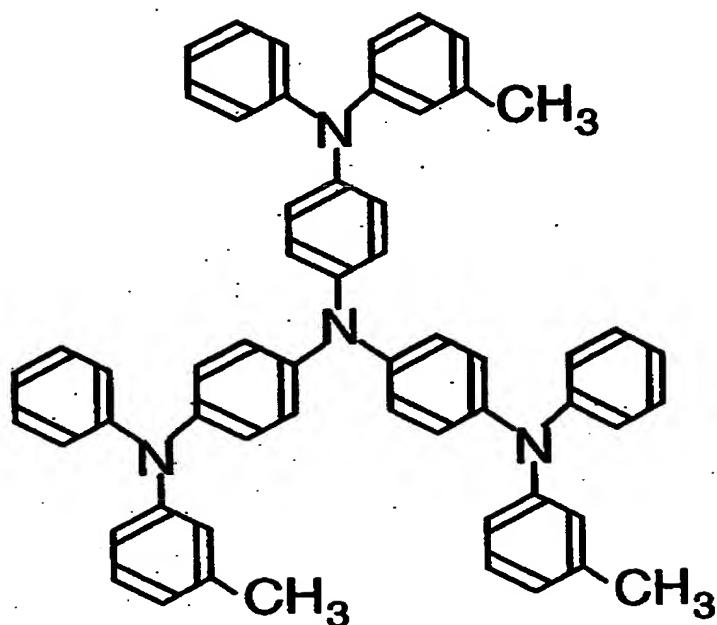
【0040】

MTDATA の分子の簡略化した化学式は  $C_{57}H_{48}N_4$  であり、MTDATA の分子のモル質量は 789.04 g/mol である。

【0041】



## 【化1】



## 【0042】

ホール注入輸送層3を形成する際の基板上への蒸着温度は $0.10 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ に設定したが、 $0.0004 \sim 2 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ の範囲で変更可能である。ホール注入輸送層3を形成する際の基板温度は、 $200^\circ\text{C}$ 以下の範囲で変更可能であるが、ホール注入輸送層3を形成する材料のガラス転移温度を超えないことが好ましい。従って、MTDATAを用いる場合には、基板温度を $100^\circ\text{C}$ 以下の範囲に保つようにすることが特に好ましい。

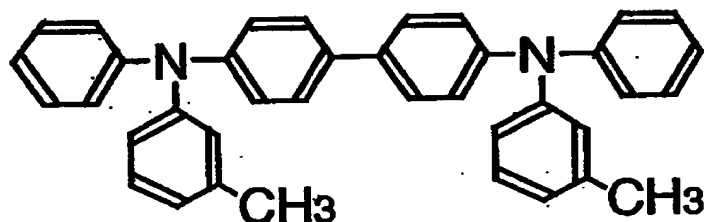
## 【0043】

発光層4は、化2に示す芳香族アミンの誘導体であるN, N'-diphenyl-N, N'-(3-methylphenyl)-1, 1'-biphenyl-4, 4'-diamine (通称TPD)を主成分(いわゆるホスト)とし、化3に示す芳香族炭化水素化合物である5, 6, 11, 12-tetraphenyl naphthalene (通称rubrene)を蛍光性のドーパントとして含有させた混合物から形成している。ドーパントの含有量は質量比で5%としている。蛍光性ドーパントの含有量は、 $0.01\% \sim 35\%$ の範囲が一般的であり、好ましくは $1.0\% \sim 12\%$ 、さらに好ましくは $2.5\% \sim 7.5\%$

の範囲である。また、発光層4の厚みは16nmとしている。発光層4の一般的な厚みは、5nm～120nmの範囲であり、好ましくは11nm～55nmの範囲である。

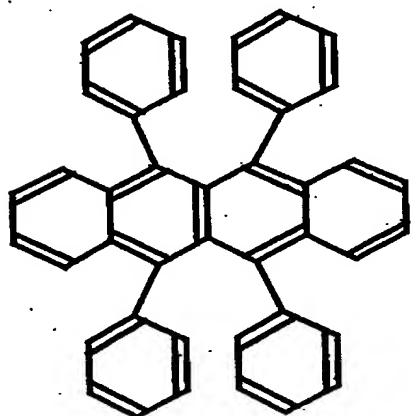
【0044】

【化2】



【0045】

【化3】



【0046】

発光層4の主成分であるTPDの分子の簡略化した化学式は $C_{38}H_{32}N_2$ であり、TPDの分子のモル質量は516.685g/molである。また、発光層4の蛍光性ドーパントであるrubreneの分子の簡略化した化学式は $C_{42}H_{28}$ であり、rubreneの分子のモル質量は532.68g/molである。従って、本実施例では、発光層4におけるドーパントと主成分であるTPDとのモル質量の比（ドーパント/ホスト）は1.0310となり、ドーパントと主成分のモル質量は約3.1%しかっていない。

【0047】

真空蒸着法において蒸着される各分子は、各分子の蒸発源の温度と各分子のモル質量とによって物理法則に基づいて決定される平均自由行程に従って飛行することができる。従って、蒸着される各分子の真空中、すなわち気体相中での振る舞いは、分子のモル質量によってほとんど支配されることが理解される。本実施例では、ドーパントと主成分のモル質量がほぼ等しく、ドーパントと主成分は気体相中でほとんど同じように振る舞い、気体相中でほぼ完全に混合された分子ビームを形成しながら基板に到達して固体相に変化する。従って、ドーパントと主成分とが理想的に混合された発光層 4 が形成される。

【0048】

一方、ドーパントと主成分のモル質量が大きく異なる場合には、モル質量のより小さい分子は相対的により速い線速度で飛行するので、微視的にみると気体相中ではモル質量のより小さい分子の分子ビームと、モル質量のより大きい分子の分子ビームとが分離されていると考えられ、基板に到達して固体相に変化した各分子は、それぞれ独立した微細な集合体を形成する傾向があると考えられる。従って、ドーパントと主成分のモル質量が大きく異なる場合には、ドーパントと主成分とが理想的に混合された発光層 4 は形成されないと考えられる。

【0049】

発光層 4 を形成する際の基板上への蒸着速度は、TPD と rubrene との合計で  $0.10 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$  に設定したが、 $0.0004 \sim 2 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$  の範囲内で変更可能である。発光層 4 を形成する際の基板温度は、 $200^\circ\text{C}$  以下の範囲で変更可能であるが、ホール注入輸送層 3 を形成する材料及び発光層 4 を形成する材料のいずれのガラス転移温度をも超えないことが好ましい。従って、TPD を用いる場合には、基板温度を  $80^\circ\text{C}$  以下の範囲に保つようにすることが特に好ましい。

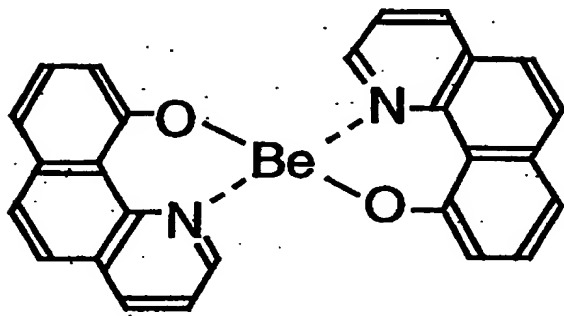
【0050】

電子注入輸送層 5 は、化 4 に示す bis(10-hydroxybenzo[h]quinolinate)beryllium (通称 Be bq) から形成される。電子注入輸送層 5 の厚みは  $38 \text{ nm}$  である。電子注入輸送層 5 の厚みは、一般に  $5 \text{ nm} \sim 160 \text{ nm}$  の範囲であり、好ましくは  $25 \text{ nm} \sim 70 \text{ nm}$  の範囲

である。Be b q の分子の簡略化した化学式は  $C_{26}H_{16}N_2O_2Be$  であり、Be b q の分子のモル質量は  $397.44\text{ g/mol}$  である。

【0051】

【化4】



【0052】

電子注入輸送層 5 を形成する際の基板上への蒸着速度は、 $0.10\text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$  に設定したが、 $0.0004\sim 2\text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$  の範囲で変更可能である。電子注入輸送層 5 を形成する際の基板温度は、 $200^{\circ}\text{C}$  以下の範囲で変更可能であるが、ホール注入輸送層 3 を形成する材料及び発光層 4 及び電子注入輸送層 5 を形成する材料のいずれのガラス転移温度をも超えないことが好ましい。従って、TPD が用いられる場合には、基板温度を  $80^{\circ}\text{C}$  以下の範囲に保つようにすることが特に好ましい。

【0053】

#### 陰極の形成

以上のようにして、ホール注入輸送層 3、発光層 4、及び電子注入輸送層 5 から構成される有機電界発光層 8 をガラス基板 1 上に形成した後、陰極 6 を形成する。陰極 6 は、透明陽極 2 と交叉するように、ステンレススチール製のシャドウマスクを用いて、真空蒸着法により所定のパターンに形成する。

【0054】

陰極 6 は、圧力約  $0.1\text{ mPa}$  の減圧雰囲気中で、基板温度  $25^{\circ}\text{C}$  の条件で蒸着した。陰極 6 の厚みは  $300\text{ nm}$  とした。陰極 6 の厚みは一般には、 $50\text{ nm}\sim 500\text{ nm}$  の範囲である。

## 【0055】

陰極6を形成する材料としては、電気陰性度が1.1～1.7である元素fとしてCeを1.0質量%含み、電気陰性度が1.5～2.4である元素pとしてAlを95.0質量%含み、電気陰性度が1.8～2.4である元素dとしてNiを4.0質量%含むように、水晶振動子式の膜厚モニター装置で、各元素に対応する蒸発源からの蒸発速度を制御しながら、共蒸着させ、合金様の化合物及び／または混合物からなる陰極6を形成した。なお、ここで、質量%とは、各成分の含有率を質量比で算出した百分率の単位である。

## 【0056】

各元素の電気陰性度は以下のとおりである：Ce（1.1～1.2であり、小数第1桁目は測定誤差が含まれるため未確定である）、Al（1.5）、Ni（1.8）。

## 【0057】

各元素の原子量は以下のとおりである：Ce（140.115 g/mol）、Al（26.981539 g/mol）、Ni（58.6934 g/mol）。

上記質量比を原子数比に換算すると、{1質量% / (140.115 g/mol)} 対 {4質量% / (58.6934 g/mol)} 対 {95質量% / (26.981539 g/mol)}、すなわち、Ce（0.198原子%）、Ni（1.90原子%）、Al（97.9原子%）となる。ここで、原子%とは、各成分の含有率を原子数比で算出した百分率の単位である。

## 【0058】

上記の陰極6を構成する各元素の電気陰性度を、上記の原子数比で重み付けした平均値 $E_{ave}$ を求めると、Ceの電気陰性度を1.15と仮定した場合には、 $E_{ave} = 1.50$ となる。

## 【0059】

また、元素fとして含まれるCeの含有量は、質量比で0.001%～35%の範囲で変更可能であり、好ましくは0.1%～10%の範囲で変更可能であり、さらに好ましくは0.3%～3%の範囲で変更可能である。元素dとして含まれるNiの含有量は、質量比で0%～99.9%の範囲で変更可能であり、好ま

しくは0.1%~50%の範囲で変更可能であり、さらに好ましくは1%~15%の範囲で変更可能である。元素dと元素fとの含有量の比率( $d/f$ )は、質量比で2以上であることが好ましい。

#### 【0060】

陰極6を形成する際の各元素の基板上への蒸着速度は以下のように設定した： $Ce$  ( $3.0 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )、 $Al$  ( $285 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )、 $Ni$  ( $12.0 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )。また、各元素に対応する蒸発源として、 $Al$ 及び $Ni$ についてはそれぞれの元素の単体すなわち純粋な金属を用い、 $Ce$ の蒸発源としては、 $Ce$ を5質量%含有する $Al$ 合金を用いた。 $Al$ の基板への蒸着速度は、 $1.0 \sim 5100 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ の範囲で変更可能であり、好ましくは $60 \sim 1100 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ の範囲で変更可能である。また、他の元素の基板上への蒸着速度は、各元素に対応する所望の含有量の質量比に応じて設定することができる。

#### 【0061】

なお、各元素の単体の室温における密度は以下のとおりである： $Ce$  ( $6.8 \text{ g/cm}^3$ )、 $Al$  ( $2.69 \text{ g/cm}^3$ )、 $Ni$  ( $8.85 \text{ g/cm}^3$ )。従って、陰極6の密度は、約 $2.8 \text{ g/cm}^3$ であると推定される。

#### 【0062】

##### 保護膜の形成

保護膜7は酸化珪素( $SiO$ )から形成した。保護膜7の厚みは $200 \text{ nm}$ とした。保護膜7の厚みは、通常、 $20 \text{ nm}$ 以上であればよく、好ましくは $80 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$ の範囲であり、保護膜として用いる材質により適宜変更することができる。保護膜7は真空蒸着法により形成した。保護膜7を形成する際の基板上への蒸着速度は $0.5 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ に設定したが、 $0.002 \sim 10 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ の範囲で変更可能である。保護膜7は絶縁性物質であることが好ましい。保護膜7は、水分や酸素等によって、陰極6や有機電界発光層8が変質する現象を抑制する目的で設けられるものである。しかしながら、本発明の有機EL素子においては、必ずしも設ける必要はない。

#### 【0063】

有機 EL 素子の特性評価

以上のようにして作製した有機 EL 素子は、直流電圧 5.0 V を印加すると、*rubrene* の励起状態からの発光と考えられる黄色発光が得られた。また、発光輝度  $L_{5V}$  は  $500 \text{ cd/m}^2$  であり、発光効率 は  $10.9 \text{ cd/A}$  及び  $6.91 \text{ m/W}$  であった。

## 【0064】

また、発光輝度が  $100 \text{ cd/m}^2$  のときの発光効率は、 $11.7 \text{ cd/A}$  及び  $10.11 \text{ m/W}$  であった。

この素子を相対湿度 20% 以下の乾燥空気中で、初期輝度  $500 \text{ cd/m}^2$  から電流密度が  $46 \text{ A/m}^2$  のまま一定となるように直流定電流駆動を続けたところ、100 時間経過後の発光輝度は  $400 \text{ cd/m}^2$  であり、初期輝度に対する 100 時間経過後の輝度の比率  $R_{100h}$  は 80% を維持していた。

## 【0065】

また、500 時間経過後の発光輝度は  $350 \text{ cd/m}^2$  であり、初期輝度に対する 500 時間経過後の輝度の比率  $R_{500h}$  は 70% を維持しており、ダークスポットも認められなかった。

## 【0066】

また、温度  $20^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ 、及び湿度 55% ~ 65% の空気中で、500 時間放置後に発光させたところ、ダークスポットは認められず、均一な発光を示した。

## 【0067】

(実施例 2 ~ 35)

陰極材料として、表 1 ~ 表 5 に示す元素 f、元素 p、及び元素 d を含む組成の混合物及び／または化合物を用いる以外は、上記実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作製した。

## 【0068】

直流電圧 5 V 印加時の発光輝度  $L_{5V}$  と、相対湿度 20% 以下の乾燥空気中で初期輝度  $500 \text{ cd/m}^2$  から電流密度が一定となるように直流定電流駆動を続けたときの 500 時間経過後の発光輝度  $L_{500h}$  とを測定した。

【0069】

表1～表5には、各元素の電気陰性度を原子数比で重み付けして求められる電気陰性度の平均値  $E_{ave}$ 、5V印加時の発光輝度  $L_{5V}$ 、500時間経過後の輝度の比率  $R_{500h}$  を示す。

【0070】

なお、実施例33においては、元素dを含まず、元素fとしてCeを1.0重量%含み、元素pとしてSbを99.0質量%含む組成の混合物及び／または化合物を陰極として使用した。同様に、実施例34においては、元素dを含まない組成の混合物及び／または化合物を陰極として使用した。

【0071】



【表 1】

実施例	組成と含有率 (質量%) [ ]内原子%			E <sub>avc</sub>	L <sub>sv</sub> (cd/m <sup>2</sup> )	R <sub>soot</sub> (%)
	f	p	d			
1	Ce 1.0% [0.20%]	Al 95.0% [97.9%]	Ni 4.0% [1.90%]	1.50	500	70
2	Ce 0.30% [0.06%]	Al 98.7% [99.5%]	Ni 1.0% [0.46%]	1.50	320	68
3	Ce 3.0% [0.62%]	Al 88.0% [94.9%]	Ni 9.0% [4.46%]	1.51	520	63
4	Ce 6.0% [1.32%]	Al 79.0% [90.8%]	Ni 15.0% [7.92%]	1.52	540	31
5	Ce 9.0% [2.09%]	Al 73.0% [87.9%]	Ni 18.0% [9.97%]	1.52	430	11
6	Ce 1.0% [0.19%]	Al 98.9% [99.8%]	Ni 0.10% [0.05%]	1.50	470	6
7	Ce 1.0% [0.27%]	Al 49.0% [67.9%]	Ni 50.0% [31.8%]	1.59	360	58

【0072】

【表 2】

実施例	組成と含有率（質量％）〔 〕内原子％			E <sub>av</sub>	L <sub>sv</sub> (cd/m <sup>2</sup> )	R <sub>500h</sub> (%)
	f	p	d			
8	Ce 1.0% 〔0.20%〕	Al 95.0% 〔97.9%〕	Co 4.0% 〔1.89%〕	1.50	480	68
9	Ce 1.0% 〔0.20%〕	Al 95.0% 〔98.0%〕	Cu 4.0% 〔1.75%〕	1.51	470	63
10	Ce 1.0% 〔0.20%〕	Al 95.0% 〔98.8%〕	Ag 4.0% 〔1.04%〕	1.50	490	70
11	Ce 1.0% 〔0.83%〕	Sb 94.0% 〔89.4%〕	Co 5.0% 〔9.82%〕	1.88	270	36
12	Ce 1.0% 〔0.46%〕	Sb 1.0% 〔0.53%〕	Cu 98.0% 〔99.0%〕	1.90	250	38
13	Ce 1.0% 〔0.87%〕	Sb 98.0% 〔98.5%〕	Au 1.0% 〔0.62%〕	1.90	280	22
14	Ce 1.0% 〔0.87%〕	Sb 95.0% 〔94.6%〕	Pd 4.0% 〔4.56%〕	1.91	290	33

【0073】

【表 3】

実施例	組成と含有率（質量％）〔 〕内原子％			E <sub>av.</sub>	L <sub>sv</sub> (cd/m <sup>2</sup> )	R <sub>sooh</sub> (%)
	f	p	d			
15	Ce 0.50% 〔0.38%〕	Si 0.40% 〔1.52%〕	Ag 99.1% 〔98.1%〕	1.90	280	41
16	Ce 0.50% 〔0.38%〕	Ge 0.40% 〔0.59%〕	Ag 99.1% 〔99.0%〕	1.90	270	38
17	Ce 0.50% 〔0.21%〕	C 0.10% 〔0.49%〕	Co 99.4% 〔99.3%〕	1.80	310	48
18	Ce 0.50% 〔0.21%〕	N 0.10% 〔0.42%〕	Ni 99.4% 〔99.4%〕	1.80	290	43
19	Ce 1.50% 〔0.21%〕	S 0.20% 〔0.37%〕	Ni 99.3% 〔99.4%〕	1.80	280	32
20	Ce 0.50% 〔0.21%〕	O 0.20% 〔0.73%〕	Ni 99.3% 〔99.1%〕	1.81	260	26
21	Ce 0.50% 〔0.21%〕	Se 0.20% 〔0.15%〕	Ni 99.3% 〔99.6%〕	1.80	270	29

【0074】

【表 4】

実施例	組成と含有率 (質量%) [ ]内原子%			E <sub>av.</sub>	L <sub>sv</sub> (cd/m <sup>2</sup> )	R <sub>soot</sub> (%)
	f	p	d			
22	Ce 0.50% [0.21%]	Te 0.20% [0.09%]	Ni 99.3% [99.7%]	1.80	260	28
23	Ce 0.50% [0.21%]	At 0.10% [0.03%]	Ni 99.4% [99.8%]	1.80	250	27
24	Be 1.0% [3.00%]	Al 95.0% [95.2%]	Ni 4.0% [1.84%]	1.51	380	62
25	Sc 1.0% [0.62%]	Al 95.0% [97.5%]	Ni 4.0% [1.89%]	1.50	390	65
26	Y 1.0% [0.31%]	Al 95.0% [97.8%]	Ni 4.0% [1.89%]	1.50	410	66
27	Sm 1.0% [0.18%]	Al 95.0% [97.9%]	Ni 4.0% [1.90%]	1.51	480	69
28	Eu 1.0% [0.18%]	Al 95.0% [97.9%]	Ni 4.0% [1.90%]	1.51	470	68

【0075】

【表 5】

実施例	組成と含有率 (質量%) [ ]内原子%			E <sub>ave</sub>	L <sub>sv</sub> (cd/m <sup>2</sup> )	R <sub>soot</sub> (%)
	f	p	d			
29	Er 0.30% [0.05%]	Al 98.7% [99.5%]	Ni 1.0% [0.46%]	1.50	310	61
30	Yb 0.30% [0.05%]	Al 98.7% [99.5%]	Ni 1.0% [0.46%]	1.50	290	58
31	Th 0.30% [0.04%]	Al 98.7% [99.5%]	Ni 1.0% [0.46%]	1.50	260	37
32	U 0.30% [0.03%]	Al 98.7% [99.5%]	Ni 1.0% [0.46%]	1.50	250	26
33	Ce 1.00% [0.87%]	Sb 99.0% [99.1%]	無し	1.89	210	20
34	Ce 3.00% [0.59%]	Al 97.0% [99.4%]	無し	1.50	480	3
35	Ce 0.50% [0.21%]	B 0.10% [0.54%]	Co 99.4% [99.2%]	1.80	320	49

【0076】

(比較例 1~10)

陰極材料として、表 6 及び表 7 に示す組成 (元素 a, b, 及び c) の混合物及び/または化合物を用いる以外は、上記実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作製した。

【0077】

得られた有機 EL 素子について、上記実施例と同様にして特性を評価し、その

結果を表 6 及び表 7 に示した。

【0078】

【表 6】

比較例	組成と含有率 (質量%) ( )内原子%			E <sub>av</sub>	L <sub>sv</sub> (cd/m <sup>2</sup> )	R <sub>500h</sub> (%)
	a	b	c			
1	Ce 100.0% (100.0%)	無し	無し	1.15	0	0
2	Al 100.0% (100.0%)	無し	無し	1.50	0	0
3	Ni 100.0% (100.0%)	無し	無し	1.80	0	0
4	Ce 1.0% (0.42%)	Ni 99.0% (99.6%)	無し	1.80	90	9
5	Mg 100.0% (100.0%)	無し	無し	1.20	0	0
6	Ag 100.0% (100.0%)	無し	無し	1.90	0	0
7	Mg 69.2% (90.9%)	Ag 30.8% (9.1%)	無し	1.26	190	8

【0079】

【表 7】

比較例	組成と含有率（質量％）〔 〕内原子％			E <sub>av.</sub>	L <sub>av</sub> (cd/m <sup>2</sup> )	R <sub>500h</sub> (％)
	a	b	c			
8	Li 100.0％ 〔100.0％〕	無し	無し	1.00	0	0
9	Li 0.50％ 〔1.9％〕	Al 99.5％ 〔98.1％〕	無し	1.49	240	0
10	Li 0.09％ 〔0.4％〕	Mg 72.5％ 〔91.8％〕	Ag 27.4％ 〔7.8％〕	1.25	210	9

【0080】

表1～表5に示す実施例の結果と表6及び表7に示す比較例の結果を比較すれば明らかなように、本発明の有機EL素子は、発光輝度が高く、長期間にわたる駆動中の輝度低下が抑制されている。

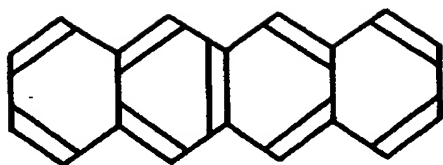
【0081】

(実施例36)

rubreneの代わりに、naphthaleneを発光層4の蛍光性のドーパントとして質量比で5.0％含有させる以外は、上記実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。なお、naphthaleneは、rubreneと同じくベンゼン環が4個直線状に縮合した骨格を有するが、rubreneと異なりフェニル基を有しない芳香族性化合物である。naphthaleneの構造式は化5に示すとおりである。

【0082】

【化5】



【0083】

得られた有機EL素子に直流電圧5.0Vを印加すると、naphthaleneの励起状態からの発光であると考えられる黄色発光が得られ、発光輝度 $L_{5V}$ は $327\text{ cd/m}^2$ であり、発光効率は $7.1\text{ cd/A}$ 及び $4.81\text{ m/W}$ であった。また、発光輝度が $100\text{ cd/m}^2$ 時の発光効率は $7.3\text{ cd/A}$ 及び $5.21\text{ m/W}$ であった。

【0084】

この素子を相対湿度20%以下の乾燥空气中で、初期輝度 $500\text{ cd/m}^2$ から電流密度が一定となるように直流定電流駆動を続けたところ、100時間経過後の発光輝度は $323\text{ cd/m}^2$ であり、初期輝度に対する100時間経過後の輝度の比率 $R_{100h}$ は64%を維持していた。また、500時間経過後の発光輝度は $251\text{ cd/m}^2$ であり、初期輝度に対する500時間経過後の輝度の比率 $R_{500h}$ は50%を維持しており、ダークスポットも認められなかった。また、温度 $20^\circ\text{C}\sim 30^\circ\text{C}$ 、湿度55%～65%の空气中で500時間放置後に発光させたところ、ダークスポットは認められず、均一な発光を示した。

【0085】

ここで、発光層4の蛍光性のドーパントであるnaphthaleneの分子の簡略化した化学式は $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$ であり、naphthaleneの分子のモル質量は $228.29\text{ g/mol}$ である。従って、本実施例では、発光層4におけるドーパントのモル質量と主成分であるTPDのモル質量 $516.685\text{ g/mol}$ との比は0.44184となり、ドーパントと主成分のモル質量は約2.263倍異なる点を指摘できる。

【0086】

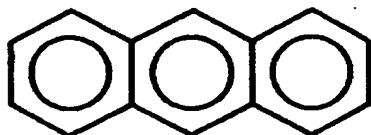


## 【実施例37】

rubreneの代わりに、anthraceneを発光層4の蛍光性のドーパントとして質量比で5.0%含有させる以外は、上記実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。なお、anthraceneは、ベンゼン環が3個直線状に縮合した骨格を有し、rubreneと異なりフェニル基を有しない芳香族性化合物である。anthraceneの構造式は化6に示すとおりである。

【0087】

【化6】



【0088】

得られた有機EL素子に直流電圧5.0Vを印加すると、anthraceneの励起状態からの発光であると考えられる青色発光が得られ、発光輝度 $L_{5V}$ は $317\text{ cd/m}^2$ であり、発光効率 $6.9\text{ cd/A}$ 及び $4.61\text{ m/W}$ であった。また、発光輝度が $100\text{ cd/m}^2$ 時の発光効率は $7.0\text{ cd/A}$ 及び $4.71\text{ m/W}$ であった。

【0089】

この素子を相対湿度20%以下の乾燥空气中で、初期輝度 $500\text{ cd/m}^2$ から電流密度が一定となるように直流定電流駆動を続けたところ、100時間経過後の発光輝度は $192\text{ cd/m}^2$ であり、初期輝度に対する100時間経過後の輝度の比率 $R_{100h}$ は38%を維持していた。また、500時間経過後の発光輝度は $45\text{ cd/m}^2$ であり、初期輝度に対する500時間経過後の輝度の比率 $R_{500h}$ は9%を維持しており、ダークスポットが多数認められた。また、温度 $20^\circ\text{C}$ ～ $30^\circ\text{C}$ 、湿度55%～65%の空气中で500時間放置後に発光させたところ、ダークスポットは認められず、均一な発光を示した。

【0090】

ここで、発光層4の蛍光性のドーパントであるanthraceneの分子の

簡略化した化学式は $C_{14}H_{10}$ であり、anthraceneの分子のモル質量は178.23 g/molである。従って、本実施例では、発光層4におけるドーパントのモル質量と主成分であるTPDのモル質量516.685 g/molとの比は0.34495となり、ドーパントと主成分のモル質量は約2.899倍異なる点を指摘できる。

【0091】

実施例36及び実施例37の結果から明らかなように、発光層における蛍光性ドーパントを代えた場合においても、本発明によれば、高い発光効率及び発光輝度を得られており、長期間にわたる駆動中の輝度低下が抑制されることがわかる。

【0092】

上記実施例においては、有機電界発光層として、ホール注入輸送層、発光層、及び電子注入輸送層からなる構造のものを例示したが、本発明はこの積層構造に限定されるものではなく、その他の積層構造のものにも適用され得るものである。また、実施例において使用した発光材料、ドーピング材料、正孔輸送材料、電子輸送材料、陽極材料等に限定されるものではなく、また製造工程も実施例の製造工程に限定されるものではない。

【0093】

【発明の効果】

本発明の有機EL素子によれば、発光効率を向上させることができ、所定の発光輝度を得るために必要とされる電圧を低下させることができる。従って、駆動電圧を低減することができる。また、所定電圧を印加した場合には、発光輝度を増加させることができる。

【0094】

さらに、所定の電流密度で連続発光させた際に見られる、発光輝度が時間の経過と共に減少する現象を少なくともある期間において抑制することができ、所定の電流密度及び／または所定の印加電圧による駆動で得られる発光輝度を、より長期間にわたって一定値以上とすることができる。従って、素子の駆動寿命を延長させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

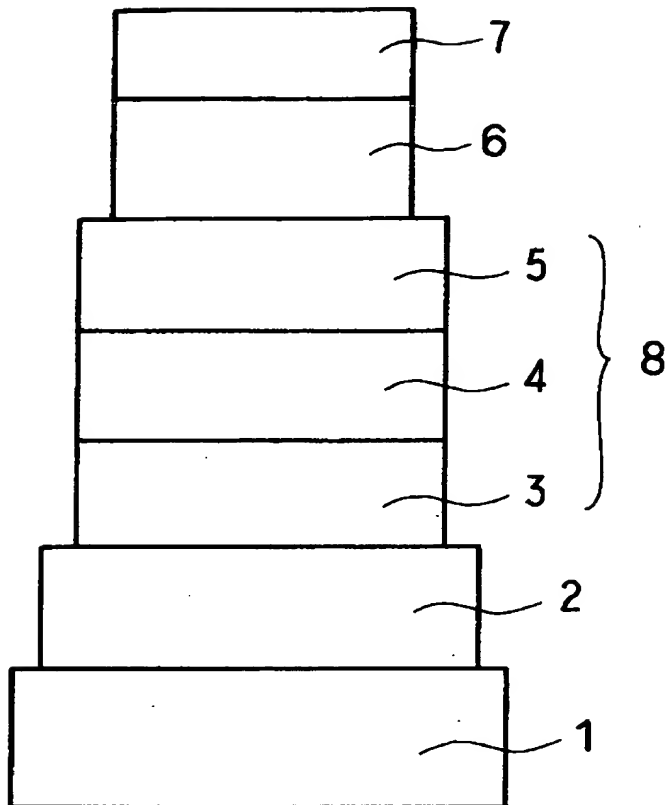
本発明に従う一実施例の有機エレクトロルミネッセント素子を示す断面図。

【符号の説明】

- 1 … ガラス基板
- 2 … 透明陽極
- 3 … ホール注入輸送層
- 4 … 発光層
- 5 … 電子注入輸送層
- 6 … 陰極
- 7 … 保護膜
- 8 … 有機電界発光層

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 発光効率及び発光輝度が高く、かつ長期間にわたる駆動中の輝度低下を抑制することができる有機エレクトロルミネッセント素子を得る。

【解決手段】 陽極 2 と陰極 6 の間に発光物質を含む層 8 を設け、電気エネルギーを発光物質に供給し発光させる有機エレクトロルミネッセント素子であり、電気陰性度が 1.1 ～ 1.7 である元素 f と、電気陰性度が 1.5 以上である元素 p と、必要に応じて、電気陰性度が 1.8 ～ 2.4 である元素 d とを、陰極 6 が含むことを特徴としている。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001889]

1. 変更年月日	1993年10月20日
[変更理由]	住所変更
住 所	大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
氏 名	三洋電機株式会社